

プラスチックの熱分解における連続分布遷移速度論の展開

著者	小寺 洋一
号	1
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/13072

氏 名	こ でら よういち 小 寺 洋 一
授 与 学 位	博士 (環境科学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	プラスチックの熱分解における連続分布遷移速度論の展開
指 導 教 官	東北大学教授 奥脇 昭嗣
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 榎本 兵治 東北大学教授 米本 年邦 (工学研究科)

論 文 内 容 要 旨

循環型社会の構築のため、種々の廃棄物の徹底した再資源化と利用の技術が必要とされている。プラスチック廃棄物の処理は、未だに埋め立てや単純焼却、そして燃焼を主体とする手法に頼っており、資源化して有効に活用できる手法はごく限られている。新たに開発された油化などの再資源化法は、採算性の問題から商業化、普及が立ち遅れている。プラスチック廃棄物を、化学原料や効率の高い熱利用を可能とする燃料へと変換するためには、熱分解技術の効率化・経済性の向上が不可欠である。本論文は、プラスチックの熱分解の効率化に関する技術的指針を与えるための基礎となる、プラスチックの熱分解における連続分布遷移速度論について研究した成果をまとめたものであって、全編 6 章からなる。

第 1 章は緒論であって、本論文の目的と意義を述べた。反応速度論は一般に、反応条件の最適化や装置設計の上で不可欠であるが、プラスチックの熱分解の解析や反応手法の評価に適した速度論的解析手法は限られている。これまでのプラスチック廃棄物の熱分解プラントは、プラスチックの化学反応性や物性の基礎を十分に理論的・実験的に明らかにせぬまま、推定や限られた経験に頼って反応条件の設定や装置・プロセスの設計を行った結果、プラント規模の違いによる加熱環境や原料処理量などの変化に伴い、処理速度や生成物分布などに多くの問題を抱えるに至っている。これら技術的課題を解決するためには、従来の経験的知見を見直し、反応条件の最適化や装置・プラントの適正な設計に役立つ、プラスチックに特有な熱分解の有機反応論、反応工学的基礎に立った技術的指針が必要となる。

プラスチックは熱分解の過程で固体から溶融物を經由し液体に変化し、プラスチックの種類や反応条件によっては気体あるいは再重合・炭化した生成物を与える。従来、プラスチックの熱分解の代表的な分解速度論は低分子量生成物の揮発速度を対象としてきた。分解は、本質的には、マクロ分子の主鎖開裂により進行し、分子量分布の変化に反映される。したがって、プラスチック熱分解の速度論としては、分子量分布の経時変化を主鎖開裂の進行として解析できること、および揮発や再結合などの反応やプラスチック性状の見かけ上の変化を包括的に関連付けて表現で

きることが必要である。特に、プロセス上重要な変化過程は、プラスチックが液体へと変化する前に、固形物が溶融物を経て分子量を下げ始める、高分子量領域での変化である。熱分解プロセスの速度を支配する因子を明らかにすることで、熱伝導が容易ではなく、低分子化を進行させることが困難なこの過程で、いかなる条件で分解速度を高めるかが、重要である。したがって、液体生成物から低分子化合物が気化する過程ではなく、高分子物質の分子量が徐々に低下していく過程を追跡する手法が必要となる。

そこで、プラスチックの熱分解に伴う分子量分布の経時変化の解析に適した連続分布遷移速度論を対象に、その理論的展開と、実験結果の解析を行う意義を説明し、新たな技術的指針を得るための研究を行う必要性を述べた。

第2章では、プラスチックの熱分解過程における、分子量分布の経時変化を対象にした連続分布遷移速度論の理論を構築した。熱分解に伴うプラスチックの変化を、分子量分布の経時変化により解析する手法として、連続分布遷移速度論を取り上げた。これに3種の総括的反応（ランダム分解、鎖末端分解、再結合）を組み入れ、プラスチックの熱分解の速度論としてまとめた。ランダム分解は、見かけ上、プラスチックの主鎖に沿ったランダムな位置での炭素-炭素結合の開裂、鎖末端分解はモノマーやオリゴマーの生成である。分解過程では再結合も起きることが知られており、これらの3つの総括的反応を速度論として理論化した。

それぞれの分解様式について、反応式の表記や各種反応の速度論上の定義を行い、必要な速度式を誘導した。得られた速度式をもとに、各種の条件での理論的解析を行い、プラスチックを構成するマクロ分子から生じる、ランダム分解生成物や鎖末端分解生成物のモル濃度（零次モーメント）の速度式を誘導した。

熱分解において再結合が無視できる場合、モル濃度は単調にしかも時間に比例して増加するのに対して、再結合がある場合、ランダム分解生成物も鎖末端分解生成物も時間とともに生成速度が遅くなり、これらのモル濃度は一定濃度に収束していくことがわかった。

分解が無視でき、再結合のみが進行する場合、成分化合物のモル濃度の経時変化は速度論上、重合と速度式誘導の結果は一致するはずである。熱分解の速度論的記述を目的とした理論を用いて、重合についても、分子量の変化について、矛盾なく表現することができた。分子量分布曲線の特徴を数学的に表現する1次や2次モーメントの数値を利用することで、平均分子量や分布の分散、分子量分布の経時変化も表現可能である。また、高温で重合と分解が平衡に達する事実を、熱分解の速度論に基づいて証明し、熱分解と重合の両面から本章で展開した理論に矛盾が生じないことを確認した。以上のように、分解生成物のモル濃度の経時変化や分子量分布の変化を解析、あるいは予測するのに有用な速度式を誘導した。

第3章では、前章で展開した速度論をポリスチレンの熱分解実験に適用し、ランダム分解反応を速度論的に解析した。従来、しばしば分解速度と定義され、計測されてきた低分子生成物の揮発速度ではなく、高分子量成分の分子量分布の経時変化を追跡して速度論解析することで、これ

まで直接比較することが困難だった溶融プラスチックの熱分解と溶液中での熱分解とを、ランダム分解反応の速度係数で比較することができた。その結果、溶融ポリスチレンの熱分解の方が溶液中での分解に比べ、広い温度範囲で速いことが明らかになった。これは、実用的にも有用なデータで、燃料油製造の際、プラスチック単一での分解が有利か、燃料油へプラスチックを分散、熱分解することが有利かを評価、判断し得る解析手法を提示したことになる。

分解速度の違いの理由を明らかにするために、軽質炭化水素の熱分解反応の反応機構としてよく知られている Rice-Herzfeld および Rice-Kossiakoff 機構、そしてこれらに加えてラジカル付加による再結合を考慮して、プラスチックの一般的熱分解機構をまとめた。この反応機構に基づいて、速度式を誘導し、分子量分布の変化を内在するラジカル反応と総括的反応を速度論の上で関連付けることができた。ランダム分解の総括的反応速度係数は、ラジカルの生成と消失の平衡反応とラジカル中間体の分解の組み合わせで表現でき、溶融ポリスチレン熱分解の分解速度が大きいことについては、擬一次反応として仮定したラジカルによる中性分子からの分子間水素引き抜き反応が、高いラジカル濃度により速くなる結果、ラジカル平衡が生成側に傾き、総括的な分解速度が加速したと説明できる。ラジカル機構を考慮することで、総括速度係数の物理化学的意味が明らかになり、分解反応に対する溶媒の影響、さらに既知の反応におけるラジカル発生剤や酸化剤の役割などが明らかになり、熱分解反応の促進への実用的な指針を得た。

第4章では、熱重量分析のための連続分布遷移速度論を新たに理論展開し、プラスチックの熱重量分析データに基づいて、速度論的解析を行った。熱分解時のプラスチック試料の揮発速度に対する3種の総括的反応の寄与を理論的、実験的に明らかにした。経験式による従来の解析手法と異なり、この解析手法は内在する総括的反応を考慮して解析した点で新しい反応速度解析手法と言え、各種プラスチックの熱分解のための分解環境や触媒の選択などに有用なデータを与える。

熱重量分析は、これまでシグモイド型の熱重量曲線を表現する経験式に当てはめて、式に含まれる項を速度係数と定義して解析を行う総括速度論の一つである。対象化合物のモル数やモル濃度の単位時間当たりの変化を扱う通常の反応速度論とは異なり、重量の経時変化から算出する。第2章で理論構築したように、プラスチックの熱分解は3つの総括的反応の組み合わせとして考えることができる。これら3つの総括的反応の進行をもとにして、ランダム分解と再結合によるモル数の経時変化、そして鎖末端分解生成物の揮発による重量変化に着目して、熱重量曲線の変化を記述する速度論を展開した。得られる理論式を汎用ポリオレフィンであるポリエチレンとポリスチレン、そしてフェノール官能基を含むポリ（エーテルエーテルケトン）の熱重量分析に適用した。その結果、いずれのプラスチックでも同様な解析手法で、3つの総括的反応の速度論的パラメーターを算出することができた。熱分解時のプラスチックの揮発速度には、3つの総括的反応が寄与していることを3つの反応の速度係数に基づいて示すとともに、展開した理論に従って、得られた速度論的パラメーターを組み合わせ得られる値は、既知のパラメーターとも一致し、本章で展開した理論の妥当性を確認することができた。

第5章では、難分解性プラスチックの代表であるフェノール樹脂の速度論的解析を行い、その結果をフェノール樹脂の化学リサイクルに応用した。フェノール樹脂の分解では再結合の抑制が不可欠である。そのため、水素供与性溶剤であるテトラリンを用いた液相での熱分解を行った。本章では、この液相熱分解条件での速度論解析により、フェノール樹脂の難分解性の原因が樹脂の特定の化学構造にあることが明らかになった。特に、フェノール樹脂の原料のノボラック樹脂を用いた分解実験から、フェノールの o,o' 結合の開裂が容易であり、 p,p' 結合の開裂が比較的困難であることを明らかにした。開裂容易な化学結合を有する化学構造を含むビスフェノール A や B を用いることにより、熱分解によりフェノール類を回収することが容易なビスフェノール含有樹脂を合成した。また、こうして合成される樹脂が耐熱性、強度、電気絶縁性の点で汎用のフェノールホルムアルデヒド硬化樹脂と同等の性能を有し、代替可能であることを、成型試験片による各種試験により確認した。

第6章は総括である。プラスチック廃棄物の再資源化では、熱分解の対象となるプラスチックの種類を拡大し、環境負荷となる副生物を減らし、目的とする製品への処理速度を上げることが必要である。採算性の高いプラスチック熱分解プロセスを完成するためには、プラスチックの熱分解挙動を正確に解析し、理論的解釈をもとにした技術指針を得る必要がある。プラスチックの熱分解の進行には複雑な化学的・物理的因子が影響する。本論文は「連続分布遷移速度論」を新たに展開することで、プラスチック熱分解をマクロ分子の結合開裂による低分子化と再結合という総括的反応の次元にまで立ち入って速度論を構築し、各種プラスチックの分解反応を解析した。また、その結果から、プラスチックの熱分解の効率向上に有効な指針を得ることができた。

本論文で、新たに展開したプラスチック熱分解の理論と解析評価のための連続分布遷移速度論により、揮発や分子量の変化といった見かけ上の変化と分解条件の関係、プラスチックやその分解物が置かれている物理・化学的環境をより正確に解析・最適化が可能となる。経済的発展と環境を両立した循環型社会の構築を図る中で、経済性の優れた反応装置・プロセスの開発を通じて、一層のプラスチック再資源化の進展への寄与が期待できる。

論文審査結果の要旨

循環型社会の構築のため、種々の廃棄物の徹底した再資源化と利用の技術が求められている。プラスチック廃棄物についても、化学原料や効率の高い熱利用を可能とする燃料への変換のための熱分解技術の効率化・経済性の向上が必要とされている。本論文は、プラスチックの熱分解の解析や反応手法の評価に不可欠な、プラスチック熱分解における連続分布遷移速度論について研究した成果をまとめたものであって、全編6章からなる。

第1章は緒論であって、本論文の目的と意義について述べている。

第2章では、熱分解過程における分子量分布の経時変化を対象にした連続分布遷移速度論の理論を構築している。プラスチックの熱分解のランダム分解・鎖末端分解・再結合の3つの総括的反応を、速度論として理論化した点で意義のある成果をあげている。分解生成物のモル濃度の経時変化や分子量分布の変化を解析、あるいは予測するのに有用な速度式が誘導されている。また、高温で重合と分解が平衡に達する事実を、熱分解の速度論に基づいて証明し、熱分解と重合の両面から本章で展開した理論に矛盾が生じないことを確認している。

第3章では、前章で展開した速度論をポリスチレンの熱分解実験に適用し、ランダム分解反応を速度論的に解析している。揮発生成物の量的変化ではなく、分子量分布の経時変化を利用することで、これまで比較が困難だった熔融プラスチックの熱分解と溶液中での熱分解とを、分解反応の速度係数で比較可能であることを実証している。さらに、ラジカル機構を考慮することで、総括速度係数の物理化学的意味が明らかになり、分解反応の促進へのいくつかの実用的指針を得ている。

第4章では、熱重量分析のための連続分布遷移速度論を新たに理論展開し、プラスチックの熱重量分析データに基づいて、速度論的解析を行っている。試料の揮発速度に対する3種の総括的反応の寄与を理論的、実験的に明らかにしている。経験式による従来の手法と異なり、この解析手法は内在する総括的反応を考慮して解析していることから、各種プラスチックの熱分解のための分解環境や触媒の選択などに有用なデータを与える。

第5章では、難分解性プラスチックの代表であるフェノール樹脂の速度論的解析により、その難分解性の原因が特定の結合に由来することを、初めて明らかにした。その結果を利用して、開裂容易な結合を導入したフェノール樹脂を設計・合成し、分解・リサイクルの容易なフェノール樹脂代替プラスチックを提案している。

第6章は総括である。

以上、本論文は「連続分布遷移速度論」を新たに展開することで、プラスチック熱分解をマクロ分子の結合開裂による低分子化と再結合という総括的反応の次元にまで立ち入って速度論を構築し、各種プラスチックの分解反応を解析している。また、その結果からプラスチック熱分解の効率向上に有効な指針を提供したもので、反応工学と環境科学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士（環境科学）の学位論文として合格と認める。